

OCT 01 2001
19
PATENT- UND
BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 43 053 A 1

⑪ Aktenzeichen: 197 43 053.8
⑫ Anmeldetag: 30. 9. 97
⑬ Offenlegungstag: 1. 4. 99

⑮ Int. Cl. 6:
C 08 L 23/02
C 08 L 23/12
C 08 L 53/00
C 08 K 5/54
C 08 K 5/092
C 08 J 3/28 P 0
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
C 08 J 9/00
D 01 F 6/04
C 09 D 123/26
C 08 F 255/02

⑪ Anmelder:
PCD Polymere Ges.m.b.H., Linz, AT
⑫ Vertreter:
Schinke, H., Dr.rer.nat. Dr.jur., Pat.-Anw., 06237
Leuna.

⑫ Erfinder:
Bucka, Hartmut, Dipl.-Ing., Eggendorf, AT; Rätzsch,
Manfred, Prof.Dr., Kirchschlag, AT; Hesse, Achim,
Dr., Linz, AT; Reichelt, Norbert, Dr., Neuhofen, AT;
Ivantschev, Sergej, Prof.Dr., St. Petersburg, RU;
Heikin, Saul, Dr., St. Petersburg, RU; Mesh, Alla, Dr.,
St. Petersburg, RU; Pukschanski, Moisej, Dr., St.
Petersburg, RU
⑮ Entgegenhaltungen:
DE-OS 24 39 514

RECEIVED
OCT 4 2007

TC 1700

no english equivalent
document

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑮ Modifizierte Polyolefine mit Gelanteilen
⑯ Modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse-% lassen sich durch Umsetzung von Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren mit Mischungen aus hydrolysierbaren Organosilanverbindungen und α , β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α , β -ungesättigten Dicarbonsäuren unter Einwirkung ionisierender Strahlung und gegebenenfalls unter Einbeziehung eines thermischen Nachbehandlungsschritts herstellen.
Die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse-% sowie Mischungen mit üblichen olefinischen Polymeren sind für den Einsatz als Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohre, Hohlkörper, Schaumstoffe und Formteile geeignet.

DE 197 43 053 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen, die Gelanteile enthalten.

Modifizierte Polyolefine mit Gelanteilen besitzen gegenüber nichtmodifizierten Polyolefinen eine erhöhte mechanische Festigkeit, Wärmeschockbeständigkeit, Zähigkeit und Chemikalienbeständigkeit und sind daher in einem breiteren Einsatzbereich als Halbzeuge und Formstoffe einsetzbar.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyolefinen mit Gelanteilen sind die Behandlung von Polyolefinen mit ionisierender Bestrahlung, gegebenenfalls unter Zusatz ethylenisch ungesättigter Monomerer, die Behandlung mit Peroxiden, gegebenenfalls unter Zusatz ethylenisch ungesättigter Monomerer, und die Umsetzung von Polyolefinen mit hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen.

Poly- α -Olefine wie Polypropylen, Polybuten-1 und Poly-4-methylpenten-1 unterliegen gegenüber Polyethylenen einem bedeutend stärkeren Abbau unter der Einwirkung hoher Temperaturen, ionisierender Bestrahlung, Licht oder Sauerstoff. Eine Herstellung von modifiziertem Polypropylen, Polybuten-1 und Poly-4-methylpenten-1 mit Gelanteilen durch Applikation von ionisierender Bestrahlung oder Behandlung mit Peroxiden ist daher nicht unmittelbar anwendbar.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polypropylenen und Propylen-Copolymeren mit Gelanteilen durch Umsetzung von Polypropylen bzw. Propylen-Copolymeren mit mehrfunktionell ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Applikation ionisierender Strahlung [Sawasaki, T., Radiat. Phys. Chem. 31 (1988) 4-6, 877-886]. Nach diesem Verfahren wird dem Polyolefin bei 180 bis 230°C ein Stabilisator und ein mehrfunktionell ethylenisch ungesättigtes Monomer zugesetzt und daraus Halbzeuge oder Formstoffe hergestellt, die bei Raumtemperatur in Luft mit einer Dosis von 0,1 bis 10 Mrad bestrahlt werden. Die mehrfunktionell ethylenisch ungesättigten Monomere sind Acrylsäureester mehrfunktioneller Alkohole sowie Triallylcyanurat und Triallyllisocyanurat. Bei Einsatz von Trimethylolpropantriacrylat und Bestrahlungsdosen von 0,5 bis 1 Mrad werden Gelanteile bis 77% erzielt. Von Nachteil bei diesem Verfahren ist der hohe Aufwand für die einzusetzenden mehrfunktionell ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Bekannt ist weiterhin, modifizierte Polyolefine mit Gelanteilen durch Umsetzung mit hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen in Gegenwart von Peroxiden oder unter Applikation ionisierender Strahlung herzustellen. Die resultierenden Silangruppen-modifizierten Polyolefine müssen zur Erzeugung von Gelanteilen einem zusätzlichen Hydrolyseschritt durch Kontakt mit heißem Wasser, Wasserdampf oder mit einem Silanolkondensationskatalysator unterzogen werden.

Nach DE 26 17 108 oder JP 54-34799 wird zur Herstellung von Polyolefinen mit Gelanteilen die Umsetzung der Polyolefine mit hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen im Extruder bei 180 bis 220°C durchgeführt. Die nachträgliche Hydrolyse führt zur Bildung der Gelanteile.

Der Nachteil dieses Verfahrens bildet die zeitaufwendige zusätzliche Hydrolyseschritte, weil die Geschwindigkeit der Wasserdiffusion in das Polyolefin selbst bei Temperaturen von rd. 100°C in Gegenwart von Silanolkondensationskatalysatoren sehr niedrig ist. Ein weiterer Nachteil bildet die Toxizität der als Silanolkondensationskatalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen wie Dibutylzinnchlorid oder Dibutylzinndiacetat, deren nachträgliche Abtrennung aus den Polyolefinen aufwendig ist. Ein weiterer

Nachteil des Extruderverfahrens besteht darin, daß Polyolefine wie Polypropylen, Polybuten-1 oder Poly-4-methylpenten-1 dabei einem partiellen Abbau unterliegen.

In DE 24 39 514 wird ein Verfahren zur Herstellung von 5 Polyolefinen mit Gelanteilen beschrieben, bei dem Pulver, Granulate oder Halbzeuge einer Sorption durch die hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und nachfolgend einer ionisierenden Bestrahlung mit 0,05 bis 3 Mrad oder einer UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur unterzogen werden. Der Nachteil dieses Verfahrens bildet wiederum die separate Hydrolyseschritte.

Weiterhin ist bekannt, modifizierte Polyolefine durch 15 Umsetzung von Polyolefinen mit funktionelle Gruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei niedrigen Bestrahlungsdosen oder unter thermischer Initiierung, gegebenenfalls unter Zusatz von Peroxiden bei niedrigen Peroxidkonzentrationen, herzustellen, und Gelanteile in den modifizierten Polyolefinen durch Umsetzung mit bifunktionellen Verbindungen zu erzeugen.

Bekanntes Verfahren zur Herstellung von Polypropylenen mit Gelanteilen sind die Pffropfung von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen, gegebenenfalls unter 25 Zusatz von Peroxiden, und die nachfolgende Umsetzung mit bifunktionellen Verbindungen, die Amino- und/oder Hydroxygruppen enthalten (DE 39 01 606, DE 40 22 570).

Nach DE 39 01 606 wird bei der Pffropfung von Polypropylen bevorzugt Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die Erzeugung des Gelanteile-ausbildenden Produkts wird in einem Zweischneckenextruder durchgeführt, in dessen Eingangszone Polypropylen, 0,25 Masse% Maleinsäureanhydrid und 0,25 Masse% Di-tert.butylperoxid unter Stickstoffatmosphäre dosiert werden. Nach Dispergierung der Komponenten wird die Mischung aufgeschmolzen, die Aufpffropfung des Maleinsäureanhydrids erfolgt bei 220°C. Aus der Schmelze wird nichtumgesetztes Maleinsäureanhydrid in zwei aufeinanderfolgenden Entgasungszonen abgetrennt. Dann wird in die Polyolefinschmelze bei 200°C 0,15 Masse% Diaminohexan als bifunktionelle Verbindung eingepumpt und die Polymerschmelze unmittelbar ausgetragen und granuliert. Das Granulat ist ohne Ausbildung von Gelanteilen lagerfähig. Die Erzeugung von Gelanteilen erfolgt bei der Schmelzeverarbeitung des Produkts zu Halbzeugen oder Formstoffen bei Temperaturen oberhalb 200°C.

Bekannt ist ebenfalls die Umsetzung von Polyolefinen mit α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren in Abwesenheit von Peroxiden bei hohen Temperaturen. Nach DE 40 22 570 erfolgt die Umsetzung von Ethylen-Propylen-Copolymeren oder Buten-1-Propylen-Copolymeren mit α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren in Extrudern oder Knetern bei Temperaturen von 210 bis 350°C.

Von Nachteil bei den in DE 39 01 606 und DE 40 22 570 beschriebenen Verfahren ist der hohe technologische und energetische Aufwand, weil sie hohe Reaktionstemperaturen, zweistufige Monomerentgasung und den Zusatz einer bifunktionellen Verbindung bei hohen Temperaturen erfordern. Weiterhin kann bei diesen Verfahren ein partieller Abbau der eingesetzten Polyolefine nicht vermieden werden.

Das Ziel der Erfindung bilden modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse%, die nach einem technologisch einfachen Verfahren herstellbar sind, das keine bifunktionellen Verbindungen oder eine separate Hydrolyseschritte zur Erzeugung der Gelanteile erfordert und bei dem ein partieller Ab-

bau der e
mere weit
Überra
zungen v
Mischung
Organosi
ren bzw.
unter Ein
lyolefin
anteilen
Gelanteil
Amino-
den müs
lich ist.

Die er
lyolefin
von Part
teilen v
Polyole
durch U
lymeren
Masse%
Olefin-C
hydroly
Mol%
von α, β
nisierer
von 0,0
5°C bis
thermi
Schme
setzer
worde
modifi
2,5 M
0,2 bi
rungs
stoffe
jewei
modi

Di
stelle
mitte
poly
lösba
mitt
trakt
ents
stirn
gen
pyl
I
lyn
sie
car
bo
so
pe
fir
m

H
zi
g
N
C
c
c
c

H
zi
g
N
C
c
c
c

3

da der eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymeren weitgehend ausgeschlossen ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Umsetzungen von Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren mit Mischungen aus ethylenisch ungesättigten hydrolysierbaren Organosilanverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren unter Einwirkung ionisierender Strahlung modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere mit Gelanteilen gebildet werden, ohne daß für die Erzeugung der Gelanteile zusätzliche bifunktionelle Verbindungen, die Amino- und/oder Hydroxygruppen enthalten zugesetzt werden müssen oder ein zusätzlicher Hydrolyseschritt erforderlich ist.

Die erfinderische Aufgabe wurde durch modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% gelöst, wobei die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere durch Umsetzung von Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren mit 0,5 bis 20 Masse%, bevorzugt 1,0 bis 6,0 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymeren, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,05 bis 1,5 Mrad und bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 100°C und gegebenenfalls unter Einbeziehung eines thermischen Nachbehandlungsschritts oberhalb der Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere hergestellt worden sind, wobei die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere, enthalten können.

Die Gelanteile in Polyolefinen bzw. Olefin-Copolymeren stellen diejenigen Polymeranteile dar, die in den Lösungsmitteln für die entsprechenden Polyolefine bzw. Olefin-Copolymere im entsprechenden Lösetemperaturbereich nicht lösbar sind und den unlöslichen Rückstand bilden. Die Ermittlung der Gelanteile kann durch 20 bis 30 Std. Heißextraktion der Polyolefine bzw. Olefin-Copolymere mit den entsprechenden Lösungsmitteln oder durch Rückstandsbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie erfolgen. Für die Heißextraktion von Polyethylen oder Polypropylen stellt Xylen ein geeignetes Lösungsmittel dar.

Die Umsetzung von Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren mit entweder ethylenisch ungesättigten hydrolysierbaren Organosilanverbindungen oder ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,05 bis 1,5 Mrad bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 100°C ergibt keine modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere, die Gelanteile enthalten.

Als Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere sind für die Herstellung der modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Partikeln Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% insbesondere Homo- und/oder Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen geeignet. Bevorzugt werden lineare und/oder verzweigte Polyethylen-Homo- und/oder -Copolymere, Cycloolefin-Ethylen-Copolymere, Poly-

propylen-Homopolymere, statistische Propylen-Copolymere, Propylen-Blockcopolymere, statistische Propylen-Blockcopolymere, elastomere Polypropylene, nichtisotaktische Polypropylene, isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1-Homo- und/oder -Copolymere.

Bei Einsatz von Polyolefinpartikeln und/oder Partikeln aus Olefin-Copolymeren in Form von Pulvern oder Grießen ist es besonders vorteilhaft, die Polymerpartikel direkt aus der Polymersynthese einzusetzen.

- Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte hydrolysierbare Organosilanverbindungen, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% eingesetzt werden können, sind:

- Acryloxyalkylsilane wie Acryloxypropyltrimethylmethoxysilan, Acryloxypropyltriethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan und/oder Acryloyloxyethyltrimethoxysilan,
- Alkenylalkoxysilane wie Allyltriethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Octenyltrimethoxysilan, Propenyltriethoxysilan und/oder Propenyltrimethoxysilan,
- Alkenylhalogensilane wie Allylmethyldichlorsilan, Allyldimethylchlorsilan, Hexenyldimethylchlorsilan und/oder Allyltrichlorsilan,
- Cycloalkenylsilane wie Cyclohexenyltriethoxysilan, Triethoxysilylbicyclohepten, Cyclohexenylethyltrimethoxysilan und/oder Cyclohexenyltrichlorsilan,
- Methacryloxyalkylsilane wie Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethylethoxysilan und/oder Methacryloxypropyltrichlorsilan,
- Styrylalkoxysilane wie Styrylethyltrimethoxysilan und/oder Trimethoxysilylstyren,
- Vinylhalogensilane wie Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Diphenylvinylchlorsilan und/oder Vinyltrichlorsilan,
- Vinylcarboxylsilane wie Vinylmethyldiacetoxysilan und/oder Vinyltriacetoxysilan.

Bevorzugt geeignete ethylenisch ungesättigte hydrolysierbare Organosilanverbindungen für Herstellung der erfundungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% sind Vinylalkoxysilane, da Vinylalkoxysilane ebenso wie α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren für sich allein unter Einwirkung ionisierender Strahlung nicht polymerisieren und dadurch bei der Herstellung der erfundungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% kein störendes Homopolymer als Nebenprodukt bilden, das gegebenenfalls abgetrennt werden muß.

55 Beispiele für die bevorzugt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% eingesetzten Vinylalkoxysilane sind Vinyltributoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrisopropoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltrismethoxyethoxysilan, Vinyltrimethoxysiloxysilan, Vinyldiimethylmethoxysilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Vinylethyldiethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Phenylvinyltrimethoxysilan, Diphenylvinylethoxysilan, Vinylphenyldiethoxysilan, Vinylphenyldimethoxysilan und/oder Vinylphenylmethylmethoxysilan.

Besonders bevorzugt eingesetzte Vinylalkoxysilane sind Vinyltrimethoxysilan und/ oder Vinyltriethoxysilan.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierter

Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% sind als α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren insbesondere Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Bicycloheptendicarbonsäure, Citraconsäure, Cyclohexendicarbonsäure, Endo-bicyclo-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure, Dodecenybernsteinsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Maleopimarsäure, Methylbicycloheptendicarbonsäure, Muconsäure, Norbornen-2-carboxylsäure, Octahydronaphthalindicarbonsäure, Oxabicycloheptendicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure und/oder Anhydride dieser α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren geeignet. Ein besonders bevorzugtes α, β -ungesättigtes Dicarbonsäurederivat ist Maleinsäureanhydrid.

Als Stabilisatoren können in den eingesetzten Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren gegebenenfalls bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% 3-Arylbenzofuranen, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderten Aminen (HALS), jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, enthalten sein.

Geeignete phenolische Antioxidantien sind 2-tert.Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Ditert.butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-isoamylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2-tert.Butyl-4,6-diisopropylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxymethylphenol, 2-tert.Butyl-4,6-dioctadecylphenol, 2,5-Di-tert.butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.butyl-4,4-hexadecyloxyphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-tert.butyl-4-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 3(3, 5-Ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzen und/oder Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat.

Als Benzofuranonderivat ist insbesondere 5,7-Di-tert.butyl-3-(3,4-di-methylphenyl)-3H-benzofuran-2-on geeignet.

Als HALS-Verbindungen sind Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und/oder Poly-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino]-1,3,5-triazin-2,4,diyl][2,2,6,6-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetra-methyl)piperidyl]-imino] besonders geeignet.

Als Nukleierungsmittel können in den eingesetzten Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren gegebenenfalls bevorzugt α -Nukleierungsmittel wie Talkum oder das Natriumsalz der Methylen-bis(2,4-di-tert.butylphenol)phosphorsäure oder β -Nukleierungsmittel wie Adipinsäuredianilid, Dibenzochinacridon oder N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthoindicarboxamid enthalten sein.

Als Verarbeitungshilfsmittel können in den eingesetzten Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren gegebenenfalls bevorzugt Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachs enthalten sein.

Die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% werden erfindungsgemäß nach zwei Verfahrensvarianten hergestellt, wobei die Applikation der ionisierenden Strahlung entweder am Halbzeug bzw. Formstoff oder am partikelförmigen Polyolefin bzw. Olefin-Copolymer vorgenommen wird.

Die erste Verfahrensvariante zur Herstellung der modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% besteht erfindungsgemäß darin, daß

5 a) den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren in der Polymer schmelze unter Homogenisierung oder in fester Phase unter Sorption durch die partikelförmigen Polyolefine und/oder partikelförmigen Olefin-Copolymeren zugesetzt werden,

10 b) die hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltende Polymerschmelze oder die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere nach Aufschmelzen und Homogenisierung formgebend zum Halbzeug oder Formstoff verarbeitet werden, und

15 c) die Halbzeuge oder Formstoffe unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,1 bis 1,5 Mrad, bevorzugt 0,2 bis 1,0 Mrad, und bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 85°C, bevorzugt 15°C bis 45°C, bestrahlt werden,

20 30 wobei der Partikeldurchmesser der Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere 0,02 bis 6 mm beträgt und den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren vor und/oder während der Stufen a) und/oder b) gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, zugesetzt werden können.

35 40 Die zweite Verfahrensvariante für die Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% besteht darin, daß

45 a) den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren in der Polymer schmelze unter Homogenisierung und nachfolgender Abkühlung und Granulierung oder in fester Phase unter Sorption durch die partikelförmigen Polyolefine und/oder partikelförmigen Olefin-Copolymeren zugesetzt werden,

50 b) die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden, bevorzugt Stabilisator-freien, partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere mit ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,05 bis 1,0 Mrad, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Mrad, bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 85°C, bevorzugt 15°C bis 45°C, bestrahlt werden, und

55 c) die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättig-

ti
ti
F
o
h
o
S
e
u
w
o
P
f
N
b
F
N
d
n

Bei
setzte
silanv
bzw.
Misch
geset
sättig
Umsa

α,β
unges
mäße
risierl
produ
nylall
bare
falls
tionsl
und
ethyl
bind
vater
lyme
schlc

D
Verf
sier
halt
sier
Dic
carb
lyme

D
renc
stral
Poly
met
Abt
Mr
ring

E
mo
pol
mit
mä
eth
α,β
un;

tigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren in gebundener und sorbiertener Form enthaltenden partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere einem thermischen Nachbehandlungsschritt unter Formgebung zum Halbzeug oder Formstoff bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere unterzogen werden, wobei der Partikel durchmesser der Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere 0,02 bis 6 mm beträgt und die Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, enthalten können.

Bei den erfundungsgemäßen Verfahren werden die eingesetzten hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren als Mischung bevorzugt im nahezu äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Eine bedeutende Erhöhung des Anteils der α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. der Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren führt zu einer Herabsetzung des Umsatzes der eingesetzten ungesättigten Verbindungen.

α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren sind unter den erfundungsgemäßen Reaktionsbedingungen für sich nicht allein polymerisierbar, d. h. sie bilden keine Homopolymere als Nebenprodukt bei der Umsetzung. Der bevorzugte Einsatz von Vinylalkoxysilanen als ethylenisch ungesättigte hydrolysierbare Organosilanverbindungen resultiert daraus, daß ebenfalls Vinylalkoxysilane unter den erfundungsgemäßen Reaktionsbedingungen für sich nicht allein polymerisierbar sind und bei Einsatz von Mischungen aus Vinylalkoxysilane als ethylenisch ungesättigte hydrolysierbare Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren eine Homopolymer-Bildung als Nebenprodukt bei der Umsetzung ausgeschlossen wird.

Der Modifizierungseffekt bei den erfundungsgemäßen Verfahren, der durch den Gehalt an Gelanteilen charakterisiert ist, nimmt mit wachsender Bestrahlungsdosis und Gehalt der Mischung aus ethylenisch ungesättigten hydrolysierbaren Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren im eingesetzten Polyolefin bzw. Olefin-Copolymer zu.

Die bevorzugte absorbierte Dosis der Einwirkung ionisierender Strahlung liegt im Bereich von 0,1 bis 1,0 Mrad. Bestrahlungsdosen im Bereich von 1,0 bis 1,5 Mrad führen bei Polyolefinen wie Polypropylen, Polybuten-1 und Poly-4-methylpenten-1 bereits zu einem geringfügigen partiellen Abbau. Bestrahlungsdosen im Bereich von 0,05 bis 0,10 Mrad ergeben bei den erfundungsgemäßen Verfahren nur geringe Modifizierungseffekte für spezielle Anwendungen.

Bei beiden Verfahrensvarianten für die Herstellung der modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% kann erfundungsgemäß die Sorption der Mischungen aus hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren durch die partikelförmigen

Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere in fester Phase entweder durch Sorption der Mischungen aus Gasphase, bevorzugt in kontinuierlichen Durchflußmischern als kontinuierliche Gas-Feststoff-Absorber, oder durch Sorption aus flüssiger Phase erfolgen.

Für die Homogenisierung in der Polymerschmelze der Mischungen aus Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren, hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren sind bei beiden Verfahrensvarianten kontinuierliche Kneter, insbesondere Doppelschneckenextruder, geeignet.

Bei der ersten Verfahrensvariante besteht ein besonderer Vorteil darin, wenn die hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen in Gegenwart von Luft mit ionisierender Strahlung bestrahlt werden, bis eine absorbierte Dosis von 0,6 bis 1,0 Mrad erreicht ist.

Nach der zweiten Verfahrensvariante erfolgt die Bestrahlung der partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere in Form von Pulvern und/oder Grießen, die hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthalten und bevorzugt frei von Stabilisatoren sind, erfundungsgemäß bevorzugt unter inerten Bedingungen und bei Bestrahlungsdosen von be- vorzugt 0,1 bis 0,8 Mrad. Unter diesen erfundungsgemäßen Reaktionsbedingungen wird eine partielle Modifizierung durchgeführt. Die resultierenden Compounds, die Gelanteile im Bereich von 1 bis 60 Masse% und Anteile an nichtumgesetzten hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthalten, sind als vernetzbare bzw. weitervernetzbare Compounds lagerfähig.

Diese vernetzbaren bzw. weitervernetzbaren Compounds werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Stabilisatoren, einem thermischen Nachbehandlungsschritt oberhalb der Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der eingesetzten Polyolefine bzw. Olefin-Copolymere in Thermoplastverarbeitungsaggregaten unter Formgebung zum vernetzten Halbzeug oder Formstoff unterzogen. Bei diesem thermischen Nachbehandlungsschritt werden die in den vernetzbaren Compounds enthaltenen Anteile an bisher nichtumgesetzten hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren an das Polyolefin gebunden. Vernetzbare Compounds mit niedrigen Gelanteilen lassen sich durch Verfahren wie Extrusion, Blasformen oder Spritzguß zu vernetzten Erzeugnissen mit hohen Gelanteilen verarbeiten, vernetzbare Compounds mit höheren Gelanteilen können durch Preßverarbeitung zu vernetzten Erzeugnissen mit hohen Gelanteilen verarbeitet werden.

Mit besonderem Vorteil werden die vernetzbaren Compounds, die Gelanteile im Bereich von 1 bis 60 Masse% und Anteile an nichtumgesetzten hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthalten, nichtmodifizierten Polyolefinen bei der thermoplastischen Verarbeitung zur Eigenschaftsmodifizierung zugesetzt.

Bei beiden erfundungsgemäßen Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder

Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% erfolgt die Applikation der ionisierenden Strahlung bevorzugt durch Nuklidstrahlenquellen wie Kobalt-60 oder Cäsium-137 enthaltende Bestrahlungseinrichtungen oder durch Elektronenbeschleuniger.

Bei hohen Produktdurchsätzen sowie bei der Bestrahlung von Halbzeugen in Form von Flächengebilden ist die Anwendung von Elektronenbeschleunigern für die Applikation der ionisierenden Strahlung vorteilhaft. Geeignet sind dabei Elektronenbeschleuniger vom Cockcroft-Walton-Typ mit Energien im Bereich von 300 bis 4500 keV sowie Linear-elektronenbeschleuniger mit Energien im Bereich von 1000 bis 10000 keV.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% sowie Mischungen mit üblichen olefinischen Polymeren werden bevorzugt als Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Kabelisolationsmantel, Röhre, Hohlkörper, Schaumstoffe und Formtheile verwendet. Bevorzugte Einsatzgebiete dieser Halbzeuge und Formstoffe sind Anwendungen, bei denen eine verbesserte thermische Schokoresistenz, Chemikalienbeständigkeit, Festigkeit und Zähigkeit gefordert werden.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers (Partikeldurchmesser 50 bis 250 μm , spezifische Oberfläche $4 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$, Schmelzindex 0,5 g/10 min bei 230°C/2,16 kp) werden in einen Glasreaktor mit einem Volumen von rd. 1000 cm^3 überführt und 3,6 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Der Glasreaktor wird anschließend über eine Vakuumpumpe auf ein Vakuum von 1 bis 0,1 mm Hg evakuiert. Nach Abschaltung der Vakuumpumpe wird in den Reaktor mit einer Injektionsspritze 6,8 g Vinyltrithoxysilan eingespritzt. Das Molverhältnis Vinyltrithoxysilan/Maleinsäureanhydrid beträgt 1 : 1. Anschließend wird der Reaktor hermetisch verschlossen und in einen Thermostat mit einer Temperatur von 100°C eingebbracht. Bei dieser Temperatur erfolgt innerhalb von 30 min die Sorption der Monomeren durch das Polypropylenpulver. Dann wird der Reaktor aus dem Thermostaten herausgenommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und in die Bestrahlungskammer der mit Kobalt-60-Strahlenquellen beladenen Bestrahlungsanlage RX- γ -30 eingebbracht. Die Bestrahlung erfolgt bei Raumtemperatur, bis eine absorbierte Dosis von 0,5 Mrad erreicht ist. Nach der Bestrahlung wird das modifizierte pulverförmige Polypropylen aus dem Glasreaktor ausgetragen. Der Gelanteil (Extraktion mit o-Xylen) des modifizierten Polypropylens beträgt 60 Masse%.

Das pulverförmige modifizierte Polypropylen wird einer thermischen Nachbehandlung durch Verpressen zu einer Platte bei 200°C/10 min/40 bar unterzogen. Der Gelanteil des thermisch nachbehandelten modifizierten Polypropylens beträgt 68 Masse%.

Beispiel 2

In einen Werner & Pfleiderer-Extruder ZSK 30 mit Flüssigdosiereinrichtung in Zone 4 und Breitschlitzdüse, Temperaturprofil 120/150/185/210/200/185°C, wird ein statistisches Ethylen-Propylen-Copolymer (Schmelzindex 0,85 g/10 min bei 230°C/ 2,16 kp, Ethylengehalt 3,2 Masse%, mittlerer Partikeldurchmesser 0,85 mm), das mit 0,25 Gew.-% % Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat stabilisiert ist, mit 4,8 kg/Std.

dosiert. In den Extruder wird in die Zone 4 über eine Dosierpumpe mit einer auf 90°C beheizten Vorlage eine Mischung Vinyltrithoxysilan/Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 1) mit 250 g/Std. in die Polyolefinschmelze eingespritzt.

Das modifizierte Polyolefin wird durch die Breitschlitzdüse ausgetragen und als 3mm-dickes Band abgezogen und aufgehästelt. Ein Probenmuster des Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid enthaltenden Polyolefinbandes wird in die Bestrahlungskammer der mit Kobalt-60-Strahlenquellen beladenen Bestrahlungsanlage RX- γ -30 eingebbracht. Die Bestrahlung erfolgt bei Raumtemperatur in Luft, bis eine absorbierte Dosis von 1,0 Mrad erreicht ist. Der Gelanteil des modifizierten Polyolefinbandes beträgt 58 Masse%.

Beispiel 3

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers nach Beispiel 1 werden unter den Bedingungen nach Beispiel 1 mit 6,8 g Vinyltrithoxysilan und 5,4 g Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 1,5) bei einer absorbierten Bestrahlungsdosis von 0,2 Mrad modifiziert. Der Gelanteil nach der Bestrahlung beträgt 40 Masse%. Das pulverförmige modifizierte Polypropylen wird einer thermischen Nachbehandlung durch Verpressen zu einer Platte bei 200°C/10 min/40 bar unterzogen. Der Gelanteil des thermisch nach behandelten modifizierten Polypropylens beträgt 55 Masse%.

Beispiel 4

In einen Werner&Pfleiderer-Extruder ZSK 30 mit Flüssigdosiereinrichtung in Zone 4 und Granuliereinrichtung, Temperaturprofil 120/150/185/210/200/185°C, wird ein statistisches Ethylen-Propylen-Copolymer (Schmelzindex 0,85 g/10 min bei 230°C/2,16 kp, Ethylengehalt 3,2 Masse%, mittlerer Partikeldurchmesser 0,85 mm), das mit 0,15 Gew.-% % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat stabilisiert ist, mit 4,2 kg/Std. dosiert. In den Extruder wird in die Zone 4 über eine Dosierpumpe mit einer auf 100°C beheizten Vorlage eine Mischung Vinyltrimethoxysilan/Maleinsäure (Molverhältnis 1 : 1) mit 195 g/Std. in die Polyolefinschmelze eingespritzt. Das modifizierte Polyolefin wird als Strang ausgetragen und granuliert. Ein Probenmuster des Granulats wird bei 200°C/10 min/40 bar zu einer Platte verpreßt. Ein Probenmuster der Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäure enthaltenden Polyolefinplatte wird in die Bestrahlungskammer der mit Kobalt-60-Strahlenquellen beladenen Bestrahlungsanlage RX- γ -30 eingebbracht. Die Bestrahlung erfolgt bei Raumtemperatur in Luft, bis eine absorbierte Dosis von 1,0 Mrad erreicht ist. Der Gelanteil der modifizierten Polyolefinplatte beträgt 62 Masse%.

Beispiel 5

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers nach Beispiel 1 werden unter den Bedingungen nach Beispiel 1 mit 6,8 g Vinyltrithoxysilan und 4,7 g Citraconsäure (Molverhältnis 1 : 1) bei einer absorbierten Bestrahlungsdosis von 0,4 Mrad modifiziert. Der Gelanteil nach der Bestrahlung beträgt 47 Masse%. Das pulverförmige modifizierte Polypropylen wird einer thermischen Nachbehandlung durch Verpressen zu einer Platte bei 200°C/10 min/40 bar unterzogen. Der Gelanteil des thermisch nachbehandelten modifizierten Polypropylens beträgt 59 Masse%.

Pc
de
sil
be
di
Fo
pu
scl
20
mi
lec

Po
de
sil
be
di
flic

mi
spi
(3.
wi
Be
sie
rea
sp
scl
gc

Po
K
R
te
er
G

Po
de
si
m
na
ly
V
ge
ki

n
s
1
2
d
N

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers nach Beispiel 1 werden unter den Bedingungen nach Beispiel 1 mit 6,8 g Vinyltrimethoxysilan und 10,8 g Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 3) bei einer absorbierten Bestrahlungsdosis von 0,2 Mrad modifiziert. Der Gelanteil nach der Bestrahlung beträgt als Folge des Molverhältnisses 1 : 3 lediglich 12 Masse%. Das pulverförmige modifizierte Polypropylen wird einer thermischen Nachbehandlung durch Verpressen zu einer Platte bei 200°C/10 min/40 bar unterzogen. Der Gelanteil des thermisch nachbehandelten modifizierten Polypropylen beträgt lediglich 20 Masse%.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers nach Beispiel 1 werden unter den Bedingungen nach Beispiel 1 mit 6,8 g Vinyltrimethoxysilan und 3,6 g Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 1) bei einer absorbierten Bestrahlungsdosis von 0,05 Mrad modifiziert. Der Gelanteil nach der Bestrahlung beträgt lediglich 6 Masse%.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

In einen Extruder nach Beispiel 2 werden ein pulverförmiges isotaktisches Polypropylen-Homopolymer nach Beispiel 1, das mit 0,10 Gew.-% % Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat stabilisiert wird, mit 4,5 kg/Std. dosiert. In den Extruder wird unter den Bedingungen nach Beispiel 2 in die Zone 4 über eine Dosierpumpe mit einer auf 90°C beheizten Vorlage Maleinsäureanhydrid mit 80 g/Std. in die Polyolefinschmelze eingespritzt. Das modifizierte Polyolefin wird durch die Breitschlitzdüse ausgetragen und als 3mm-dickes Band abgezogen und aufgehaspelt.

Ein Probenmuster des Maleinsäureanhydrid enthaltenden Polyolefinbandes wird in die Bestrahlungskammer der mit Kobalt-60-Strahlquellen beladenen Bestrahlungsanlage RX-γ-30 eingebracht. Die Bestrahlung erfolgt bei Raumtemperatur in Luft, bis eine absorbierte Dosis von 1,0 Mrad erreicht ist. Das Polyolefinband enthält keine nachweisbaren Gelanteile.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

200 g eines unstabilisierten pulverförmigen isotaktischen Polypropylen-Homopolymers nach Beispiel 1 werden unter den Bedingungen nach Beispiel 1 mit 6,8 g Vinyltrimethoxysilan bei einer absorbierten Bestrahlungsdosis von 0,3 Mrad modifiziert. Nach der Bestrahlung konnten keine Gelanteile nachgewiesen werden. Das pulverförmige modifizierte Polypropylen wird einer thermischen Nachbehandlung durch Verpressen zu einer Platte bei 200°C/10 min/40 bar unterzogen. An Probenmustern aus der verpreßten Platte konnten keine Gelanteile nachgewiesen werden.

Beispiel 10

In einen kontinuierlichen, auf 85°C beheizten Schneckenmischer wird ein unstabilisiertes pulverförmiges isotaktisches Polypropylen-Homopolymer (Partikeldurchmesser 150 bis 350 µm, Schmelzindex 1,5 g/10 min bei 230°C/2,16 kp) dosiert. Die Polypropylenpartikel werden durch einen Gaskreislauf, der Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 und Argon ent-

hält, mit 3,9 Masse% dieser Monomermischung bei einer Verweilzeit von 8,5 min sorptiv beladen. 4,2 kg der Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid enthaltenden Polypropylenpartikel werden unter inerten Bedingungen in einen auf 65°C beheizten Edelstahlreaktor (Volumen 12 l), der in einer Gammabestrahlungsanlage vom Typ "Gammabeam" installiert ist, überführt und nach Positionierung der Strahlenquellen in Bestrahlungsposition bei einer Dosisleistung von 38 krad/Std. bestrahlt. Nach einer Bestrahlungszeit von 3 Std. beträgt die absorbierte Dosis 0,11 Mrd. Das resultierende modifizierte Polypropylenpulver besitzt einen Gelanteil von 8,1 Masse%. Eine Wiederholung der Bestimmung des Gelanteils nach einer Lagerung des modifizierten Polypropylenpulvers über einen Zeitraum von 65 Tagen bei 24°C in verschlossenen Polyethylenbeuteln ergab einen Schmelzindex von 8,3 Masse%. Auf das modifizierte Polypropylenpulver wird zur Stabilisierung in einem Innenmischer 0,32 Masse% 5,7-Di-tert.butyl-3-(3,4-di-methylphenyl)-3H-benzofuran-2-on aufgetrommelt. Das thermisch weitervernetzbare Polypropylenpulver wird mit 2,8 kg/Std. in einen Werner & Pfleiderer-Extruder ZSK 30 mit Ringdüse und Abzugseinrichtung, Temperaturprofil 140/175/205/245/205/185°C, dosiert. Der abgezogene vernetzte Polypropylenschlauch (Durchmesser 12 mm, Wanddicke 1 mm) besitzt einen Gelanteil von 32 Masse% und ist gegenüber einer Wärmeschockbelastung von 3 min bei 155°C ohne Verformung beständig.

Beispiel 11

In einen kontinuierlichen, auf 75°C beheizten Schneckenmischer wird ein unstabilisiertes pulverförmiges Buten-1-Ethylen-Copolymer, das mit 0,2 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat stabilisiert wird (Schmelzindex 0,20 g/10 min bei 190°C/5 kp, Buten-1-Gehalt 4 Masse%, mittlere Korngröße 0,08 mm), dosiert. Die Polyolefinpartikel werden durch einen Gaskreislauf, der Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 und Argon enthält, mit 4,6 Masse% dieser Monomermischung bei einer Verweilzeit von 10,5 min sorptiv beladen. Das mit Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid beladene Polyolefinpulver wird in einem Werner-Pfleiderer-Extruder ZSK 30 mit Breitschlitzdüse und Folienabzugseinrichtung, Temperaturprofil 90/140/185/210/200/165°C, zu einer 1 mm dicken Folie verarbeitet. Die Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid enthaltende Polyolefinfolie wird mit einem Elektronenbeschleuniger vom Cockroft-Walton-Typ (Energie 1500 keV, Leistung 10 kW) in Luft bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 40 m/min mit einer Dosis von 0,9 Mrd bestrahlt. Die modifizierte Polyolefinfolie besitzt einen Gelanteil von 72 Masse% und ist wärmeschockbeständig. Eine ohne Zusatz von Vinyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid unter gleichen Bedingungen bestrahlte Folie besitzt einen Gelanteil von 8 Masse%.

Patentansprüche

1. Modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse%, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere durch Umsetzung von Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren mit 0,5 bis 20 Masse%, bevorzugt 1,0 bis 6,0 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymeren, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α,β -ungesättigten

Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,05 bis 1,5 Mrad und bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 100°C und gegebenenfalls unter Einbeziehung eines thermischen Nachbehandlungsschritts oberhalb der Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere hergestellt worden sind, wobei die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere, enthalten können.

2. Modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere für die Herstellung der modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere Homo- und/oder Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen, bevorzugt lineare und/oder verzweigte Polyethylen-Homo- und/oder -Copolymere, Cycloolefin-Ethylen-Copolymere, Polypropylen-Homopolymere, statistische Propylen-Copolymere, Propylen-Blockcopolymere, statistische Propylen-Blockcopolymere, elastomere Polypropylene, nichtisotaktische Polypropylene, isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1-Homo- und/oder -Copolymere eingesetzt worden sind.

3. Modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen für die Herstellung der modifizierten Polyolefine Vinylalkoxysilane, bevorzugt Vinyltrimethoxsilan und/oder Vinyltriethoxsilan, eingesetzt worden sind.

4. Modifizierte Polyolefine und/oder modifizierte Olefin-Copolymere in Form von Partikeln, Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren für die Herstellung der modifizierten Polyolefine und/oder modifizierten Olefin-Copolymere Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Bicycloheptendicarbonsäure, Citraconsäure, Cyclohexendicarbonsäure, Endo-bicyclo-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure, Dodecenylnbernsteinsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Maleopimarsäure, Methylbicycloheptendicarbonsäure, Muconsäure, Norbornen-2-carboxylsäure, Octahydronaphthalidicarbonsäure, Oxabicycloheptendicarbonsäure und/oder Tetrahydrophthalsäure und/oder Anhydride dieser α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, eingesetzt worden sind.

5. Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymerer in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse%, dadurch gekennzeichnet, daß a) den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren in der Polymerschmelze unter Homogenisierung oder in fester Phase unter Sorption durch die partikelförmigen Polyolefine und/oder partikelförmigen Olefin-Copolymeren zugesetzt werden,

ren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren in der Polymerschmelze unter Homogenisierung oder in fester Phase unter Sorption durch die partikelförmigen Polyolefine und/oder partikelförmigen Olefin-Copolymeren zugesetzt werden,

b) die hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltende Polymerschmelze oder die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere nach Aufschmelzen und Homogenisierung formgebend zum Halbzeug oder Formstoff verarbeitet werden, und

c) die Halbzeuge oder Formstoffe unter Einwirkung ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,1 bis 1,5 Mrad, bevorzugt 0,2 bis 1,0 Mrad, und bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 85°C, bevorzugt 15°C bis 45°C, bestrahlt werden, wobei der Partikeldurchmesser der Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere 0,02 bis 6 mm beträgt und den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren vor und/oder während der Stufen a) und/oder b) gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, zugesetzt werden können.

6. Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymerer in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse%, dadurch gekennzeichnet, daß a) den Polyolefinen und/oder Olefin-Copolymeren 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere, an Mischungen aus 30 bis 50 Mol% hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und 70 bis 50 Mol% α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren in der Polymerschmelze unter Homogenisierung und nachfolgender Abkühlung und Granulierung oder in fester Phase unter Sorption durch die partikelförmigen Polyolefine und/oder partikelförmigen Olefin-Copolymeren zugesetzt werden,

b) die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden, bevorzugt Stabilisator-freien, partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere mit ionisierender Strahlung bei absorbierten Dosen im Bereich von 0,05 bis 1,0 Mrad, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Mrad, bei Temperaturen im Bereich von 5°C bis 85°C, bevorzugt 15°C bis 45°C, bestrahlt werden, und

c) die lagerfähigen, hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α,β -

ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren in gebundener und sorbierter Form enthaltenden partikelförmigen Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere einem thermischen Nachbehandlungsschritt unter 5 Formgebung zum Halbzeug oder Formstoff bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere unterzogen werden, 10

wobei der Partikeldurchmesser der Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere 0,02 bis 6 mm beträgt und die Polyolefine und/oder Olefin-Copolymere gegebenenfalls 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,2 bis 3 15 Masse% Pigmente, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffe und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine und/oder Olefin-Copoly- 20 mère, enthalten können.

7. Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymerer in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% nach Anspruch 5 und 6, dadurch 25 gekennzeichnet, daß die Sorption der Mischungen aus hydrolysierbaren ethylenisch ungesättigten Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Derivaten von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren durch die partikelförmigen Polyolefine und/ 30 oder Olefin-Copolymere in fester Phase entweder durch Sorption der Mischungen aus Gasphase, bevorzugt in kontinuierlichen Durchflußmischern als kontinuierliche Gas-Feststoff-Absorber, oder durch Sorption aus flüssiger Phase erfolgt. 35

8. Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymerer in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% nach Anspruch 5, dadurch 40 gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare ethylenisch ungesättigte Organosilanverbindungen und α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Derivate von α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren enthaltenden Polyolefine in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen in Gegenwart von Luft mit ionisierender Strahlung bestrahlt 45 werden, bis eine absorbierte Dosis von 0,6 bis 1,0 Mrad erreicht ist.

9. Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyolefine und/oder modifizierter Olefin-Copolymerer in Form von Halbzeugen und/oder Formstoffen mit Gelanteilen von 10 bis 80 Masse% nach einem oder mehreren der 50 Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die ionisierende Strahlung durch Nuklidstrahlenquellen enthaltende Bestrahlungseinrichtungen oder durch Elektronenbeschleuniger appliziert wird. 55

10. Verwendung von modifizierten Polyolefinen und/oder modifizierten Olefin-Copolymeren mit Gelanteilen von 1 bis 80 Masse% nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 sowie von Mischungen mit nichtmodifizierten olefinischen Polymeren als Folien, 60 Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohre, Hohlkörper, Schaumstoffe und Formteile.



FAY, SHARPE, FAGAN, MINNICH & MCKEE, LLP.
1100 SUPERIOR AVENUE, 7TH FLOOR
CLEVELAND, OHIO 44114
TELEPHONE: (216)861-5582
FAX: (216)241-1666

DATE: September 26, 2001
FILE: HMN 2 0015
RE: Preliminary Patent Search - ABSTRACT
SMC/cls

File 351: Derwent WPI 1963-2001/UD, UM & UP=200154

(c) 2001 Derwent Info Ltd

*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

Set Items Description

S1 1 PN=DE 19743053

1/TI,AB/1

DIALOG(R)File 351:(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Modified polyolefin used as films, fibers, sheets and coatings

Abstract (Basic): DE 19743053 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - Modified polyolefins with a gel content are obtained by reacting the modified (co)polymer with a hydrolyzable organosilane and an alpha,beta-unsaturated dicarboxylic acid under the action of ionizing radiation, optionally with subsequent heat treatment.

DETAILED DESCRIPTION - Modified polyolefins and/or olefin copolymers in the form of particles, semi-finished products and/or molding materials, with a gel content of 1-80 wt%, obtained by reacting the modified (co)polymer with 0.5-20 (preferably 1-6) wt% of a mixture of 30-50 mol% hydrolyzable organosilane compound and 70-50 mol% alpha,beta-unsaturated dicarboxylic acid (or acid derivative) under the action of ionising radiation with an absorbed dose of 0.05-1.5 Mrad at 5-100degreesC, possibly with further thermal treatment at above the melting or softening point (T) of the polymer. The (co)polymer used may also contain 0.01-2.5 wt% stabilisers, 0.1-1 wt% antistatics, 0.2-3 wt% pigments, 0.05-1 wt% nucleating agents, 5-40 wt% fillers and/or reinforcing substances and/or 0.01-1 wt% processing aids. An

INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of these modified polyolefins with a gel content of 10-80 wt%, comprising

(a) melt-compounding the polymer or mixing the solid polymer with 1-20 wt% of a mixture of ethylenically-unsaturated hydrolyzed silane and unsaturated diacid (as above), (b) melting and homogenizing the mixture and processing it as a semi-finished or moulded product and (c) irradiating the (semi)finished product with a dose of 0.1-1.5 (preferably 0.2-1.0) Mrad at 5-85 (preferably 15-45)degreesC. The (co)polymer has a particle diameter of 0.02-6 mm and may contain additives etc. as above.

USE - Modified olefin (co)polymers with a gel content of 1-80 wt% as above, and mixtures of these with unmodified olefin polymers, are

RECEIVED
OCT 4 2001
TC 1700

used as film, fibers, sheet, coatings, tubing, hollow products, foam and molded parts (claimed).

ADVANTAGE - Enables the production of gel-containing modified olefin (co)polymers without adding other bifunctional compounds with amino and/or hydroxyl groups and without an additional hydrolysis step. The modified polymers show improved thermal shock resistance, chemical resistance, strength and toughness.

pp; 9 DwgNo 0/0

Status: Signed Off. (1 minutes)